

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-030194

(43)Date of publication of application : 31.01.2002

(51)Int.Cl.

C08L 27/06  
B29C 41/14  
C08J 5/02  
C08K 5/101  
C08K 5/14  
C08L 33/00  
C08L 71/02  
// C09D 4/06  
B29K 27:06  
B29K 33:00

(21)Application number : 2000-217377

(71)Applicant : SOKEN CHEM &amp; ENG CO LTD

(22)Date of filing : 18.07.2000

(72)Inventor : IZUMI JUN

## (54) PLASTISOL COMPOSITION AND MOLDED PRODUCT OBTAINED USING THE SAME

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a plastisol excellent in dispersibility and compatibility, having good sol characteristics such as storage stability, low viscosity and coating properties, and capable of giving an excellent cured film, and to provide a molded product thereof.

SOLUTION: The plastisol composition comprises 100 pts.wt. of a resin component (A) comprising a vinyl chloride-based resin or an acrylic resin, 10-200 pts.wt. of an alkoxypolyethylene glycol (meth)acrylate (B) having at least four ethylene glycol recurring units and 0.01-1 pt.wt. of a polymerization initiator (C). The molded product is prepared from the plastisol composition.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-30194

(P2002-30194A)

(43) 公開日 平成14年1月31日 (2002.1.31)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
C 0 8 L 27/06		C 0 8 L 27/06	4 F 0 7 1
B 2 9 C 41/14		B 2 9 C 41/14	4 F 2 0 5
C 0 8 J 5/02	C E R	C 0 8 J 5/02	4 J 0 0 2
C 0 8 K 5/101		C 0 8 K 5/101	4 J 0 3 8
5/14		5/14	
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 6 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-217377(P2000-217377)

(22) 出願日 平成12年7月18日 (2000.7.18)

(71) 出願人 000202350

綜研化学株式会社

東京都豊島区高田3丁目29番5号

(72) 発明者 和泉 潤

埼玉県狭山市上広瀬130 綜研化学株式会社  
社研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プラスチゾル組成物およびこれを用いた成形物

(57) 【要約】

【課題】 分散、相溶性に優れ、貯蔵安定性、低粘度、塗工性といった良好なゾル物性を有し、かつ優れた硬化膜を成膜出来るプラスチゾル組成物およびその成形物を提供すること。

【解決手段】 塩化ビニル系樹脂またはアクリル系樹脂である樹脂成分 (A) 100重量部と、エチレングリコール鎖の繰返し単位が4以上であるアルコキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート (B) 10~200重量部と、重合開始剤 (C) 0.01~1重量部とを含有するプラスチゾル組成物及びこのプラスチゾル組成物で調製された成型物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 次の成分(A)、(B)及び(C)

(A) 塩化ビニル系樹脂またはアクリル系樹脂である樹脂成分 100重量部

(B) エチレングリコール鎖の繰返し単位が4以上であるアルコキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート 10~200重量部

(C) 重合開始剤 0.01~1重量部

を含有することを特徴とするプラスチック組成物。

【請求項2】 樹脂成分(A)が粉粒状のアクリル系樹脂である請求項第1項記載のプラスチック組成物。 10

【請求項3】 樹脂成分(A)が懸濁重合法またはソープフリー乳化重合法により得られたものである請求項第1項または第2項記載のプラスチック組成物。

【請求項4】 樹脂成分(A)が、平均粒子径0.1から20 $\mu$ m、GPCによる重量平均分子量が100,000~1,000,000のメチルメタアクリレートを主成分とする粉粒状のアクリル系樹脂である請求項第2項または第3項記載のプラスチック組成物。

【請求項5】 重合開始剤(C)が、過酸化系熱重合開始剤であることを特徴とする請求項第1項乃至第4項記載のプラスチック組成物 20

【請求項6】 請求項第1項乃至第5項の何れかの項記載のプラスチック組成物を用いて調製されたことを特徴とする成型物。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】本発明はプラスチック組成物に関し、更に詳細には、塩化ビニル系樹脂またはアクリル系樹脂に、アルコキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート及び重合開始剤を分散させた、シート性や、相溶性に優れたプラスチック組成物およびそれを利用した成形物に関する。 30

【0002】

【従来の技術】プラスチックは、熱可塑性樹脂の微粉末を可塑剤中に分散させた流動性を有するペースト状ゾルであり、従来、塩化ビニル樹脂や塩化ビニル共重合体樹脂等の塩化ビニル系樹脂のものが知られている。

【0003】このプラスチックは、加熱することにより樹脂粉末が膨潤、融合して均質な合成樹脂となるため、壁装材、床材、人形、玩具、自動車アンダーコーティング、塩ビ塗装鋼板等の分野で広く使用されている。 40

【0004】しかし、近年、可塑剤として使用されているフタル酸系化合物が、内分泌攪乱物質との疑いが強くなり、人体及び環境にやさしい可塑剤が求められている。また、塩化ビニル系プラスチック成形物は、他のプラスチック等と共に焼却した際にダイオキシンが発生することが知られており、ダイオキシンの発生量を減らすためには、塩化ビニル系樹脂量の削減が有効とされている。

【0005】このため、フタル酸系化合物以外の可塑剤を用いたプラスチックを得る試みや、塩化ビニル系樹脂に代わる別の樹脂を用い、プラスチックを得る試みがなされているが、種々のゾル物性、例えば可塑剤への分散性や相溶性、貯蔵安定性、流動性、塗工性等が優れ、かつ優れた硬化膜を成膜できるようなプラスチックが得られていないのが実情であった。

【0006】例えば、アクリル系樹脂についていえば、ポリエステル系の可塑剤を用いたプラスチックが報告されているが、極性のためかアクリル系樹脂とポリエステル系可塑剤の相溶性が悪く、成形後しみだし等の問題が生じ、自動車部品等高耐久性が要求されるものには使用できないという問題があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】従って本発明の課題は、可塑剤への分散、相溶性に優れ、貯蔵安定性、低粘度、塗工性といった良好なゾル物性を有し、かつ優れた硬化膜を成膜出来るプラスチック組成物およびその成形物を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、主にアクリル系樹脂のプラスチック用可塑剤について、種々検討した結果、特定のアルコキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレートがアクリル系樹脂を相溶性良く分散させることができ、重合開始剤を配合して成形時にそのアルコキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレートを重合させることで、従来のフタル酸エステル系可塑剤のようなブリードなどの問題を発生せず、アクリル系樹脂のみならず、従来の塩化ビニル系樹脂の可塑剤としても機能しうることを見出し、本発明を完成した。

【0009】すなわち本発明は、次の成分(A)、(B)及び(C)

(A) 塩化ビニル系樹脂またはアクリル系樹脂である樹脂成分 100重量部

(B) エチレングリコール鎖の繰返し単位が4以上であるアルコキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート 10~200重量部

(C) 重合開始剤 0.01~1重量部

を含有するプラスチック組成物を提供するものである。

【0010】また本発明は、上記プラスチック組成物を用いて調製された成型物を提供するものである。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明のプラスチック組成物は、樹脂成分(A)、アルコキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート(B)、重合開始剤(C)を攪拌混合することにより調製される。

【0012】本発明の成分(A)のうち、塩化ビニル系樹脂としては、従来よりプラスチックに用いられていた粉末状のものをそのまま用いることができる。

50 【0013】また、成分(A)のうち、アクリル系樹脂

としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、*n*-ブチル(メタ)アクリレート、*i*-ブチル(メタ)アクリレート、*t*-ブチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、ステアシル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸アルキルエステルを主成分とする単独重合体又は共重合体であり、場合によっては、(メタ)アクリル酸等のカルボキシル基含有単量体、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等の水酸基含有単量体、グリシジル(メタ)アクリレート等のエポキシ基含有単量体等の官能基含有単量体及びジメチルアミノメチルメタアクリレート等のアミノ基含有単量体等の官能基含有単量体、フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、スチレン、メチルスチレン、塩化ビニル、酢酸ビニル等の単量体を共重合しても良い。但し、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート及びジビニルベンゼンなどの架橋性単量体を共重合させて架橋重合体とすることは好ましくない。

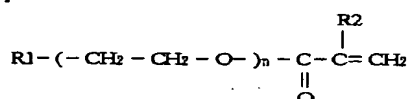
【0014】このようなアクリル系樹脂は、懸濁重合法またはソープフリー乳化重合法により得られたものが好ましく、その形状は、粒径0.1から20 $\mu$ m程度の粉粒状であることが好ましい。また、このアクリル系樹脂は、その重量平均分子量が100,000から1,000,000程度であることが好ましい。

【0015】さらに、このようなアクリル系樹脂としては、メチルメタアクリレートのホモポリマーやメチルメタアクリレートと他のビニルモノマーのコポリマー等のメチルメタアクリレートを主成分とする樹脂が好ましい。

【0016】本発明のエチレングリコール鎖の繰返し単位が4以上であるアルコキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート(B)は、下記式で表される化合物である。

【0017】

(化1)



但し、上式において、R1は炭素数1~8のアルコキシ基であり、R2は水素原子又はメチル基であり、*n*は4以上である。

【0018】前記アルコキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレートのエチレングリコール鎖の繰返し単位数は、4以上であるが、8~12が特に好ましい。また、アルコキシ基の炭素数は、1又は2が好ましい。

【0019】本発明の重合開始剤(C)は、光重合開始剤や熱重合開始剤等従来公知の重合開始剤を利用できる

が、通常、プラスチック組成物を成形する時に加熱することから、その熱を利用できる熱重合開始剤が好ましい。

【0020】熱重合開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル、ジメチル-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ系開始剤、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウリル、ベルオキシネオデカン酸クミル、ベルオキシオクタン酸ブチル、ベルオキシオクタン酸ヘキシル、過酸化ノニル、ベルオキシネオデカン酸ブチル等の過酸化物系開始剤を例示できるが、過酸化物系開始剤は、プラスチック組成物を成形する際に気泡が混入しにくく、好ましい。

【0021】本発明のプラスチック組成物の製造は、常法に従い、樹脂成分である成分(A)の100重量部と、アルコキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート(B)の10~200重量部と、重合開始剤(C)の0.01~1重量部とを、容器などで攪拌混合して調製できる。特に、成分(A)100重量部に対して成分(B)を10~150重量部、成分(C)を0.02~0.5重量部とすることが好ましい。

【0022】このようにして得られるプラスチック組成物は、一般的なプラスチックの成形方法に従って成形し、目的とする成形品を得ることができる。例えば、シート状の成型物を得るためには、プラスチック組成物配合物を適当な厚みのポリエステルフィルム上に、例えば厚み0.5mm程度で塗布した後、重合開始剤が熱重合開始剤の場合は、約120℃程度の温度で、約5分間程度加熱熔融すれば良く、重合開始剤が光重合開始剤の場合は、約120℃程度の温度で、約2分程度加熱熔融した後、エネルギー線を照射すれば良い。

【0023】また、本発明のプラスチック組成物には、酸化防止剤、顔料、充填剤、難燃剤、紫外線吸収剤などを適量配合してもよく、その効果を損なわない範囲で従来公知の可塑性剤を添加しても良い。

【0024】以上のようにして得られた本発明のプラスチック組成物は、分散性や相溶性が良く、また、貯蔵安定性、流動性、塗工性等のゾル物性が優れたものであり、しかも優れた硬化膜を成膜できるものである。

【0025】よって本発明のプラスチック組成物は、従来のプラスチックに代え、壁装材、床材、レザー、鋼板アンダーコート材、缶コート、フィルム、工業部品、電気絶縁部品、玩具・雑貨、自動車内装材、マーキングフィルム等の成形のために使用することができる。

【0026】

【実施例】次に実施例、配合例、比較実施例、比較配合例および試験例を挙げ、本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらに何ら制約されるものではない。

【0027】製造例1

アクリル微粉体(樹脂成分)の合成：温度計と窒素導入

管と還流冷却管を備えた1リットルの四つ口フラスコにメチルメタクリレート100重量部、水400重量部、ポリビニルアルコール1重量部、過酸化ラウリル1重量部を仕込んで予備乳化した後、窒素雰囲気中攪拌しながら80℃に昇温し重合した。この結果、GPCによる重量平均分子量300,000、体積基準平均粒子径6μmの粉粒状アクリル系重合体を得た。

#### 【0028】製造例2

アクリル微粉体（樹脂成分）の合成：温度計と窒素導入管と還流冷却管を備えた1リットルの四つ口フラスコにメチルメタクリレート95重量部、メタクリル酸5重量部、水400重量部、ポリビニルアルコール1重量部、過酸化ラウリル1重量部を仕込んで予備乳化した後、窒素雰囲気中攪拌しながら80℃に昇温し重合した。この結果、GPCによる重量平均分子量300,000、体積基準平均粒子径15μmの粉粒状アクリル系重合体を得た。

#### 【0029】製造例3

アクリル微粉体（樹脂成分）の合成：温度計と窒素導入管と還流冷却管を備えた1リットルの四つ口フラスコにメチルメタクリレート100重量部、水900重量部、過硫酸カリウム1重量部を仕込んで、窒素雰囲気中攪拌しながら80℃に昇温して3時間重合した。この結果、GPCによる重量平均分子量300,000、体積基準平均粒子径0.6μm、ソープフリー乳化重合による粉粒状アクリル系重合体を得た。

#### 【0030】実施例1

製造例1のアクリル微粉体100重量部、メトキシポリエチレングリコールアクリレート（分子量482、エチレングリコール鎖の繰返し単位数9）65重量部及び過酸化ベンゾイル0.2重量部を容器に取り、攪拌混合しアクリルゾル組成物E-1を得た。

#### 【0031】実施例2

製造例2のアクリル微粉体100重量部、メトキシポリエチレングリコールアクリレート（分子量482）65重量部及び過酸化ベンゾイル0.2重量部を容器に取り、攪拌混合しアクリルゾル組成物E-2を得た。

#### 【0032】実施例3

塩ビ樹脂（鐘淵化学株式会社製／商品名：PSH31）100重量部、メトキシポリエチレングリコールアクリレート（分子量482）65重量部及び過酸化ベンゾイル0.2重量部を容器に取り、攪拌混合し塩ビゾル組成物E-3を得た。

#### 【0033】実施例4

製造例3のアクリル微粉体100重量部、メトキシポリエチレングリコールアクリレート（分子量482）65重量部及び過酸化ベンゾイル0.2重量部を容器に取り、攪拌混合しアクリルゾル組成物E-4を得た。

#### 【0034】実施例5

製造例2のアクリル微粉体100重量部、メトキシポリ

エチレングリコールアクリレート（分子量482）65重量部、過酸化ベンゾイル0.2重量部及びアクリルオリゴマー（エチルメタクリレートのホモポリマー、GPCによる重量平均分子量1,000）35重量部を容器に取り、攪拌混合しアクリルゾル組成物E-5を得た。

#### 【0035】実施例6

製造例2のアクリル微粉体100重量部、メトキシポリエチレングリコールアクリレート（分子量482）65重量部、過酸化ベンゾイル0.2重量部、アクリルオリゴマー（エチルメタクリレート95部アクリル酸5部の共重合体、GPCによる重量平均分子量1,200）35重量部及びN,N,N',N'-テトラグリシジルm-キシレンジアミン0.3重量部を容器に取り、攪拌混合しアクリルゾル組成物E-6を得た。

#### 【0036】比較例1

製造例1のアクリル微粉体100重量部、ジオクチルフタレート（DOP）65重量部を容器に取り、攪拌混合しアクリルゾル組成物C-1を得た。

#### 【0037】比較例2

実施例1のアクリル微粉体100重量部、メトキシポリエチレングリコールアクリレート（分子量174、エチレングリコール鎖の繰返し単位数2）65重量部、過酸化ベンゾイル0.2重量部を容器に取り、攪拌混合しアクリルゾル組成物C-2を得た。

#### 【0038】比較例3

実施例1のアクリル微粉体100重量部、エチレングリコールジメタクリレート（商品名アクリエステル、三菱レイヨン（株）製）65重量部、過酸化ベンゾイル0.2重量部を容器に取り、攪拌混合しアクリルゾル組成物C-3を得た。

#### 【0039】試験例1

ゾル組成物の貯蔵安定性：混合直後のゾル組成物E-1～6及びC-1～3の粘度（23℃、B型粘度計）と20℃3日放置後の粘度について、表1に示す。

#### 【0040】

【表1】

	初期粘度 (Pa・s)	3日後粘度 (Pa・s)
E-1	8	12
E-2	12	14
E-3	10	13
E-4	25	30
E-5	25	30
E-6	25	30
C-1	20	40
C-2	10	1000以上
C-3	10	12

#### 【0041】実施例7

成形物の作成：実施例1で得られたゾル組成物E-1を、厚み50μmのポリエステルフィルム上に厚み0.5mmで塗布した後120℃で6分間加熱溶解してシー

トを作成した。

【0042】実施例8～12

成形物の作成：実施例2～6で得られたゾル組成物E-2～6を用いて、実施例7と同様にシートを作成した。

【0043】比較例4～6

成形物の作成：比較例1～3で得られたゾル組成物C-1～3を用いて、実施例7と同様にシートを試みた。C-1のゾル組成物については、加熱後もゾルの状態でシート化ができなかった。C-2のゾル組成物については、ゾル調製直後から増粘し塗工ができなかった。C-3のゾル組成物については、シートが得られた。

【0044】試験例2

前記実施例7～12及び比較例6において、得られたシートについて、常態（温度23℃、湿度65RH%）での破断伸び及び破断強度を、JIS K-7127に準じて測定を行った。結果を表に示す。

【0045】

【表2】

	破断強度 (N/mm <sup>2</sup> )	伸び (%)
実施例7	21	60
実施例8	19	80
実施例9	11	100
実施例10	18	80
実施例11	10	170
実施例12	11	150
比較例6	3	30

20

\*

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード(参考)

C 08 L 33/00

C 08 L 33/00

71/02

71/02

// C 09 D 4/06

C 09 D 4/06

B 29 K 27:06

B 29 K 27:06

33:00

33:00

Fターム(参考) 4F071 AA24 AA31 AA33 AA51 AC08  
AC10 AC12 AE06 AH03 AH11  
AH12 BA08 BB02 BC01 BC07  
4F205 AA15 AA21 AB04 AC06 AG01  
AH70 GA07 GA08 GB01 GB02  
GC06 GF24  
4J002 BD04W BG00W BG04W BG05W  
BG06W CH05X EH156 EK007  
EK047 EK057 EQ017 FD157  
GC00 GH00 GL00 GM00 GN00  
GQ01 HA08  
4J038 CD022 CG002 CG142 FA271  
GA03 GA07 GA09 GA12 JA66  
JB16 KA03 MA08 MA10 NA21  
NA24 NA26 NA27 PA19 PB02  
PB05 PB06 PB07 PB09 PC02  
PC08